Process for the removal of contaminant compounds containing one or more heteroatoms of sulfur, nitrogen and/or oxygen from hydrocarbon streams

Patent Number:

☐ US6118037

Publication date:

2000-09-12

Inventor(s):

SANFILIPPO DOMENICO (IT); PICCOLI VALERIO (IT); ROSSINI STEFANO (IT)

Applicant(s)::

SNAM PROGETTI (IT)

Requested Patent:

DE19817758

Application Number: US19980056628 19980408

Priority Number(s): IT1997MI00936 19970422; IT1998MI00203 19980204

IPC Classification:

C07C7/12; C10C25/00; B01J20/34; B01J20/02; B01J20/10

EC Classification:

C07C7/12, C10G25/00, C10G25/00B, C10G25/12, C10G53/08

Equivalents:

CA2232029

Abstract

Process for the removal of contaminant compounds containing one or more heteroatoms of sulfur, nitrogen and/or oxygen from hydrocarbon streams characterized in that it comprises: an adsorption step in which said compounds are adsorbed by means of an adsorber essentially consisting of silica gel, possibly modified with one or more metals selected from the elements of groups IVb, Vb, Vlb, Vlb, Vlb, Ilb or from tin, lead or bismuth, carried out at a temperature of between 0 DEG and 150 DEG C. and at a pressure of between 1 and 20 atm; an optional washing step with polar solvents or hydrocarbons; and a regeneration step for removing the substances adsorbed by means of thermal treatment in a flow of inert gas carried out at a temperature of between 100 DEG and 200 DEG C.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



(डी) Int. Cl.⁶:

BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

Offenlegungsschrift n DE 198 17 758 A 1





DEUTSCHES PATENTAMT (21) Aktenzeichen: 198 17 758.5 (22) Anmeldetag: 21. 4.98

(43) Offenlegungstag: 29.10.98 C 07 C 7 12 # B01J 20/10

30 Unionspriorität:

MI97A000936 MI98A000203 22.04.97 04. 02. 98

(ii) Anmelder:

Snamprogetti S.p.A., San Donato Milanese, Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Wuesthoff & Wuesthoff, 81541 München

(72) Erfinder:

Piccoli, Valerio, Monza, Mailand/Milano, IT; Rossini, Stefano, Mailand/Milano, IT; Sanfilippo, Domenico, Paullo, Mailand/Milano, IT

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (§) Verfahren zur Entfernung verunreinigender Verbindungen, die ein oder mehrere Heteroatom(e) von Schwefel, Stickstoff und/oder Sauerstoff enthalten, aus Kohlenwasserstoffströmen
- Verfahren zum Entfernen verunreinigter Verbindungen, die ein oder mehrere Heteroatom(e) von Schwefel, Stick stoff und/oder Sauerstoff enthalten, aus Kohlenwasser stoffströmen, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt: einen Adsorptionsschritt, in dem die Verbindungen mit tels eines Adsorbers, im wesentlichen bestehend aus Sili cagel, gegebenenfalls modifiziert mit einem oder mehre ren Metall(en), ausgewählt aus den Elementen der Grup pen IVb, Vb, Vlb, VIII, lb, IIb oder aus Zinn, Blei oder Bis mut, adsorbiert werden, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C und bei einem Druck zwischen 1 und 20 atm.

einen gegebenenfalls erfolgenden Waschschritt mit polaren Lösemitteln oder Kohlenwasserstoffen

- und einen Regenerierungsschritt zum Entfernen der adsorbierten Substanzen mittels einer Warmebehandlung in einem Inertgasstrom, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 100 und 200°C.

DE 198 17 758 A 1





Dre I filmstang be mittlem Vertiamen zur Emiternung von verunrernigenten Versneitungen, die ein siter nieh ere Heishistoriale i von Sedwere i Soekstoff und oder Sauerstoff entdatient aus Kontienwasserstoffschoff en Variterenter Zokaustienserzung und Herkung.

Die Cegenwart von Schweter. Stickstott oder Staterstoff eint allenden Verbindungen ist schaktlich her der bei nichting, der diese Strothe unterzogen werden, unanhängig davon, on diese eine Verbrennung oder enerlische Urt wirdlung in Rattimerprozessen undoder bei petrochemischen Prozessen, vorzugsweise anter Verwendung nerengener Katalysabren, ist. Die Verbrennung von Schweter- und Stiessfottverbindungen, die in Brennstotten vorliegen, verurs icht die Bridding von SO, und NO, die für das Okosystem und die öffentliche Gesundner senachten sind.

Die Gegenwart basischer Verunreimigungen, die typischerweise Stickstoff enthalten oder oxygemen sind, kann sogar bei einem Gehalt an Verunreimigung von weniger als 1% die Funktionst altigkeit saufer Katalysatoren betrachtlich gefahrden. Die Einfternung von Heteroalomen, wie Stickstoff und Schwefel, ist mit digerheinen ein sehr wientiger Gesiehtspankt bei der Behandlung von Roholen und wird sogar noch dringender erforderlich, wenn senwere Fraktionen oder Fraktionen schlechter Qualität verwendet werden; weniger Autmerksamkeit ist der Eintfernung von Verunreimigungen aus leichten Fraktionen, wie C.F. Cs-Stromen aus ECC-Einheiten, oder aus veretherten Stromen, in denen beispielsweise oxygenierte Produkte in kleinen, aber potentiell sehr schadlichen Mengen enmalten sind, stromabwarts von nachfolgenden Verfahren (beispielsweise einer Alkylierung), geschenkt worden.

Die Finternung von Stickstott und Schwetel findet im allgemeinen durch Hydrokracken und oder Reforming zugeperatur- und Drackbedingungen statt, insbesondere bei Fraktionen, die einem Hydrokracken und oder Reforming zugetuhrt werden sollen. Die Patentliteratur ist sehr umfangreicht die lintfernung von Senwefel wird im allgemeinen gleichzeitig nat dem Emmetallisierungsschritt ausgeführt. Beispiele, die autgeführt werden konnen, sind US-A-4,746,449 von Amoco Corp., US-A-4,652,361 von Phillips Petroleum Corp., US-A-4,585,546 von Mohit, in denen die Elimimerung mit Katalysatoren ausgeführt wird, die auf anorganischen Oxiden, beispielsweise Aluminiumoxid, modifiziert mit Verbindungen/Atomen mit einer Hydrierungsfunktion, berühen.

Die Verfahren zum Einsternen von verunreinigenden Verbindungen aus leichten Fraktionen können in zwei Kategorien eingefeilt werden:

- a) chemische Umwandlung der funktionellen Gruppe,
- b) Adsorption an geeignetes Material.

Nachfolgend werden Ottenbarungen beschrieben, die dem Stand der Teennik für einige tunktioneile Gruppen von Interesse entnommen werden können.

Die Eintternung von Nitrilen, die saure Katalysatoren für die Synthese von Eihern oder Gerustisomerisierung sehadigen können, kann ausgeführt werden, wie in US-A-5.414,183 beschrieben, welches eine alkalische Hydrolyse in NaOH-Lösung bei ungefähr 100. C und unter Druck (14–15 atm) in einem statischen Mischer beansprucht.

Oxygenierte Produkte. Alkohole oder Ether können in kleinen Mengen im ppm-Konzentration in Vereiherungsströmen enthalten sein und konnen sogar in so geringen Konzentrationen bei nachfolgend erfolgenden Umsetzungen, welche diese Strome verarbeiten, schadlich sein. Beispielsweise konnen Tertiaralkylalkohole und MTBE in Cs-Fraktionen aus der Produktion von TAME enthalten sein und niussen entternt werden, um den ungeregelten Verbrauch des Katalysators bei der Alkylierung zu vermeiden. Andere Vertahren, die durch die Anwesenheit von oxygenierten Produkten negativ beeintlußt werden, sind Polymerisationen von Olefinen, beispielsweise von Isobuten, mit einer höhen Reinheit, erhalten aus dem Kracken von MTBE, oder Verfahren, die an Zeolithen ausgefahrt werden, aufgrund der höhen Affinität. Verfahren tur die Einternung dieser oxygemerten Produkte sind in der Literatur beschrieben; beispielsweise werden Tertiaralkyl-alkyl-ether und die entsprechenden Alkohole (MTBE, TAME, TBA, TAA) durch Umsetzung mit Saure, katalysiert durch auf Siliciumdioxid berühende Materialien, bei Temperaturen von 200-250 C zersetzt, wie in EP-504980 offenbart.

Schwefel enthaltende Verbindungen (vom Schwefelsäure- und Mercaptantyp) konnen mit einer NaOH-Lösung wie in dem Merox-Prozeß zurückgehalten werden.

Verfahren des Typs a) sind jedoch tür die funktionelle Gruppe spezifisch und dementsprechend ist es ertorderlich, wenn mehrere Verunreinigungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen entfernt werden müssen, den Strom mehr als einer Behandlung zu unterwerten.

Die Adsorption vom Typ b) muß für Verunreinigungen bezuglich der Hauptbestandteile der Ströme selektiv und auch leicht zu regenerieren sein. Offenbarungen in diesem Sinne sind in US-A-4,831,206 enthalten, wo Schwefel und Stiekstoff enthaltende Verunreinigungen in einer ersten Stute zu Schwefelwasserstoff und Ammoniak hydriert und in einer zweiten Stute durch Kontakt, der entweder in flüssiger oder fester Phase stattfinden kann (150–290 C, 0,2–2 h, 100–400 psig), mit Materialien vom Zeolithtyp (4A, 5A und Klinoptiloti) adsorbiert werden. Die Adsorptionsbetten werden regeneriert, bevor eine Freisetzung durch Sättigung stattfindet.

Eine identische Offenbarung findet sich in US-A-4.831.207, da die Unterschiede auf das Material (13X-Zeolith) und die Reaktorkonfiguration beschränkt sind. Andere Zeolithmaterialien, wie X, Y, L, Beta-Zeolith und Mordenit, werden in US-A-5.120.881 beansprucht, wobei das bevorzugte Material X in Natrium-Form ist. Die Adsorptionsteniperatur kann aus den Beispielen zu ungefahr 30–35. C abgeleitet werden.

Unlangst hat derselbe Anmelder zwei Verlahren beansprucht, die Materialien verwenden, die im wesentlichen aus Silicagel bestehen und ein hohes Adsorptionsvermogen (zurückgehaltene Moleküle pro Masseneinheit des Adsorptionsmittels unter Gleichgewichtsbedingungen) tür Verbindungen, die Heteroatome von Schwetel, Stickstoff (TF-MI96/A000772) und/oder Sauerstoff (TF-MI96/000773) enthalten, und zugleich eine hohe Adsorptionsrate bezuglich dieser Molekule (adsorbierte Molekule pro Zeiteinheit) aufweisen, wobei sie zugleich eine leichte Regenerierung dieses Materials ermoglichen.

DE 198 17 758 A L

Die zwer Verfahren und der Adsorptionsselmitt, in den die Verahren gestofte durch dis Adsorptionsmittet, in wesentlichen besteheit dis Sitiergel, idsorbteit werden, ausgefahrt bei eine Flemper nur zwischen (rund 15) Cund einem Druck von 1 bis 20 ann, und einen Regener abmissehritt zur Einternung der adsorbteiten Substanzen mattels einer Warmebenandlang in einem finertgasström, ausgeführt bei einer Jeraperatur zwischen 100 and 200 C

Es ist testgesteilt worden, das für die zwei vorstehend beschriebenen Vertahren anstelle von Sahleager ein Silheager verwendet werden kinn, das mit einem oder mehreren Metalien, ausgewahlt aus Edementen der Gruppen IV b. VB. VIII. 18. IIb oder aus Zinn, Blei oder Bismut, modifiziert ist

Daneben ist jedoch beobachtet worden, dab es tur einige Beschiekungsmaterialtypen (beispielsweise iene, die auch Aldehyde, Ketone oder sulturierte Verbindungen enthalten) nicht nioghen ist, eine vollstandige Regenerierung zu bewerksteiligen, d. n. eine nahezu vollstandige Entternung der verunreinigenden Verbindungen, mit einem konsequenten Verlust minstehtlich des Adsorptionsvermogens des Silicamaterials.

Es ist auch testgestellt worden, daß es durch Austuhren einer Wasche nut einem geeigneten Losenmitel vor der Regenerierung möglich ist, die vollstandige Regenerierung des Silicagels, gegebenentalls mödifiziert, auch für diese Typen von Beschickungsmaternalien zu erreichen.

Das Vertahren der Erfindung zum selektiven Eintfernen verunreimigender Verbindungen aus Kohlenwisserstoffstronien ist dadurch gekennzeichnet, daß es umtaß:

einen Adsorptionsschritt, in dem die verunreimgenden Verbindungen mittels eines Adsorbers, im wesentlichen bestehend aus Sificigel, gegebenenfalls modifiziert mit einem oder mehreren Metallen, ausgewählt aus den Flementen der Gruppen IVb. Vb. VIb. VIII, Ib. IIb oder aus Zinn. Blei oder Bismut, vorzugsweise ausgewählt aus Zink, Eisen, Molybdän, Vanadium, Wolfram, Zinn, Platin, Kupter und Chrom, adsorbiert werden, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 0 und 150 C und bei einem Druck zwischen 1 und 20 atm.

einen Waschschrift, gegebenenfalls nur in dem Falle, wenn das Silicagel modifiziert ist, mit polaren Lösemitteln oder Kohlenwasserstoffen.

und einen Regenerierungssehritt zum Entfernen der adsorbierten Substanzen mittels einer Warmebehandlung in einem Inertgasstrom, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 100 und 200 C.

In dem Waschschritt konnen als polure Losemittel Wasser, Aceton, Methanol, Ethylacetat oder deren Mischungen, als Kohlenwasserstoffe Paraffine mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder aromatische Verbindungen verwendet werden.

Der Waselsschritt kann in derselben Regenerierungsapparatur ausgeführt werden.

Das bei der Wärmebehandlung verwendete Inertgas kann ausgewählt werden aus Gasen, die normalerweise zum Ausführen dieser Regenerierungen verwendet werden, wie Stickstoff, Helium, Dampf, Rauchgas, Luft, usw.

Das verwendete Silicagel kann eine Oberfläche von vorzugsweise mehr als 300 m/g, noch bevorzugter mehr als 400 m/g und vorzugsweise ein Porenvolumen zwischen 0.38 und 1.75 ml/g aufweisen.

Die möglicherweise erfolgende Modifizierung des Silicagels besteht in einer Zugabe, gemaß bekannten Herstellungstechniken (vorzugsweise Imprägnierung), einer Menge der vorstehend angegebenen Metalle, so daß diese einen Anteil von zwischen 0.001 und 5 Gew.- 7 bezogen auf den fertigen Katalysator bilden.

Die Verunreinigungsstoffe, die normalerweise in den Kohlenwasserstoffstromen anwesend sind, sind: unter Stickstoff enthaltenden Verbindungen: Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amine, wie Alkylamine (Propylamin, Butylamin, Ammoniak, Diethylamin, Ethanolamin, usw.);

unter Schwetel enthaltenden Verbindungen: Dialkylsulfide, wie Methylethylsulfid, Mercaptane, wie n-Butylmercaptan, Alkylthiophene, Benzothiophene, Thiophen selbst;

unter Sauerstoff enthaltenden – synonym: oxygenierten – Verbindungen: Ether, wie MTBE, Alkohole, wie TBA, TAA, Ketone und Aldehyde, wie Aceton, Propionaldehyd.

unter Verbindungen mit zwei Heteroatonien: Thiazole, Benzothiazole, Oxazole, Benzooxazole, Imidazole, Pyrazole, usw., in unterschiedlicher Weise substituiert und/oder konjugiert.

Die in Betracht gezogenen Ströme konnen aus Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bestehen und sind überwiegend von paralfinischer, olefinischer und möglicherweise diolefinischer Natur oder sie können komplexe Misschungen sein, reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen, gekennzeichnet durch einen Anfangssiedepunkt und einen Eindsiedepunkt, wie im Falle eines Brennstoffs. Sie enthalten variierende Mengen an Verunreinigungsstoffen, die zu den vorstehend erwahnten Gruppen gehoren, ungefähr jedoch in einer Großenordnung von tausend ppm.

Zusätzlich kann dieses Material verschiedene andere Bestandteile enthalten, ohne daß diese die hier beschriebene spezitische Durchführung getährden. Ein sehr interessanter Gesichtspunkt dieses Materials ist, daß es unter den Anwendungsbedingungen moderate Acidität aufweist, die nicht ausreicht, um unerwünschte Polymerisations- oder Isomerisierungsreaktionen in den Kohlenwasserstoffstromen, hauptsachlich basierend auf Olefinen, die behandelt werden sollen, zu verursachen, und die nicht ausreicht, daß das Material mit dem Verunreinigungsstoff reagiert, was es sehwierig machen würde, es zu regenerieren.

Ein anderer besonderer und überraschender Gesichtspunkt dieses Materials ist, daß es, wenn ein Strom behandelt werden soll, der gleichzeitig Paraffine und Olefine enthält, nicht vorzugsweise den olefinischen Bestandteile adsorbiert im Gegensatz zu Adsorptionsmaterialien, die auf Zeolithen basieren, wie Zeolith 13X, der dazu neigt, vorzugsweise den olefinischen Bestandteil zurückzuhalten, was folglich die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoftstroms, der verwendet wird, verandert.

Ein underer Gesichtspunkt, der nicht weniger wichtig ist als die underen, besieht in dem Vermogen von Silicagel, selektiv Verunreinigungsstoffe aus Kohlenwasserstoffstromen sowohl in Gasphase als auch in flussiger Phase zu adsorbieren.

Die Eintfernung von Verunreimigungsstoffen ist im allgemeinen ein Kreisprozeß, der eine Adsorptionsphase und eine Regenerierungsphase des Materials (Desorption der adsorbierten Verunreinigungsstoffe) umfaßt. Die Dauer jeder Phase des Kreisprozesses oder Zyklus stehen in enger Beziehung zu den Arbeitsbedingungen in der Adsorptionsphase, wie bej-

DE 198 17 758 A 1

spie sweise der Mende en Verunt ungsstötten, die entremn werden sollt der Rad unwindigken, den Druck, der betnienstell per dur Esik ein dere mangelene werden, das durch in todang der Bedalung in Verunteringungssollt und der Radi geseitwindigkeit die Daden der Adsorptionsse verkunzhwind. Eadas Matemalisetzbeiten gesting wir to der das medennen intentung der den per auf das Adsorptionskendigen annthalt.

Die istigenden Beispiele, die nicht als Beschrunkung der Infinitione laufgeten werden sollen, wer ien aufgellum, und experimentellen Vertiatren, die nichen Beispielen, die die Anwendung von Stite igennet den Entremung von Stiteksbeit entmatenden Verhinktungen. Norden in die nicht sein den Verhinktungen in Norden. An den Goden Schweite entmatenden Verhinktungen. Merc granen Drakkisutisiden, unterhiens betretten, verwendet werden, zu veranschallichen

Beispiele

Es werden zwei. Anen von Experimenten ausgefahrt

Untersuchungen chargenweise .

Untersuchungen im Hatti bzw. bei kontinuierhener Betriebsweise i

Das Adsorptionsvermiegen (Gewicht an Verunreinigungsstott/Gewicht des adsorbterenden Leststotts († 100) verschiedener Materialien bezogen auf verschiedene Verunreinigungsstotte wird mittels chargenweise (asgetührten Untersachungen ausgewertet).

Die chargenweisen Untersachungen ermäglichten die Bestimmung der Eignung eines gegebenen Materials für eine Verwendung unter Hießbedingungen bzw. bei kontinuierlicher Betnebsweise (die für die praktische Anwendung von größerem Interesse sind) und auch eine Bestimmung der maximalen Verwendungsdauer des Materials.

Die Regenerierbarkeit der Matemalien wurde veritiziert, indem das verbrauchte Material einer Warmebehandlung in einem Inertgasstrom (Laft, Stickstoff, usw.) unterworten wurde.

Kurz gesagt, wurde gezeigt, daß modifiziertes Silicagel die Lahigkeit hat, selektiv Verunreinigungsstoffe (Stickstoff enthaltende Produkte und Schweitel enthaltende Produkte) aus Kohlenwasserstoffstromen sowohl in Gasphase als auch in flussiger Phase zu adsorbieren. Es ist auch unter den Betriebsbedingungen mechanisch und einemisch stabil und kann leicht regeneriert werden, ohne seine Effizienz nach wiederholten Adsorptions-Regenerierungs-Zyklen zu verlieren.

Die 'enargenweisen" Untersüchungen wurden mit einer Menge von ungefähr 0.5. Lg adsorbierendem Material ausgeführt, das mit ungefähr 8. 10 g einer Mischung, die eine bestimmte Menge an einer oder mehreren Verunreinigungen enthalt, in einem geschlossenen Pyrex-Behälter bei Raumtemperatur und einem Druck gleich den: Damptdruck der Mischung bei der vorstehend genannten Temperatur in Kontakt gebracht wird; die Entwicklung der Zasammensetzung der Hussigkeit wird durch Gaschromatographie analysiert. Die erhaltenen Daten ermöglichen die Berechnung der Menge an Verunreinigungsstoften, die adsorbiert werden.

Die Untersuchungen "im Huß" wurden, wie nachtolgend beschrieben, ausgeführt.

Das Adsorptionsbett besteht aus 5-7 g-Silicagel, das vorab bei 150-C getrocknet, zu 25-60 mesh granuliert und in einen rohrentörmigen Stahlreaktor mit einem Innendurchmesser von 8 mm eingefüllt worden ist. Der Reaktor wird mittels einer Dosierpumpe für die HPLC gespeist und wird bei Raumtemperatur (22-C) und bei einem Drück von 5 atm gehalten.

Beispiele I 12

Das Herstellungsverfahren für die Materialien der Beispiele 1-12 ist, wie folgt:

Die zur Erzielung der gewunschten Beladung mit aktiver Phase ertorderliche Menge eines geeigneten Salzes, vorzugsweise Nitrats, des Metalls, mit dem das Siheagel modifiziert werden soll, wird in einem Volumen an Wasser gelost, das so bemessen ist, daß unter maßiger Benetzung ungefahr 5–10 g. Frager impragniert werden; die Impragnierung wird ausgeführt und das Wasser entternt durch sanftes Erwarmen des Leststoffs unter Bewegung.

Das getrocknete Material wird bei einer Temperatur über der Zersetzungstemperatur des Gegenions (im allgemeinen ungefahr 300 C) für eine Zeitdauer von 2. 4 h wärmebehandelt. Das Material wird zu 20. 40 mesh granuliert und der vorstehend beschriebenen "chargenweisen" Untersuchung unterworfen.

Die grundlegende Lösung, mit der die Untersuchungen ausgeführt wurden, besteht aus 60 Gew.-7 n-Hexan und 40 Gew.-7 1-Penten. Lur jede Untersuchung wurde eine bestimmte Menge Thiophen in einer Größenordnung von ungetahr tausend ppm bezogen auf das Gewicht einem Aliquot dieser Lösung zugesetzt. Die speziellen Einzelheiten und Ergebnisse sind in Tabelle I gezeigt. Aktive Phase: bezieht sich auf das Metall auf dem tertigen Katalysator:

Adsorptionsvermogen: (Menge an adsorbiertem Thiophen [g]/Gewicht des Katalysators [g]) = 100 Thiophen, entternt;
(Menge an adsorbiertem Thiophen [g]/Menge von in der Lösung vorliegendem Thiophen [g]) = 100.

Beispiel 13

Die Untersuchung wurde gemäß dem "im Fluß" erfolgenden Vertahren, wie vorstehend beschrieben, ausgeführt.

5.01 g Silicagel, modifiziert mit Cr (G aktive Phase (1), wurden vorgelegt. Das Herstellungsverfahren des Materials ist analog zu dem in den Beispielen 1–12 Beschriebenen mit der Ausnahme, daß die Calcimerungstemperatur 200 C betrug. Die eingespeiste Losung hat die tolgende Zusammensetzung: 60 Gew.-G in-Hexan, 40 Gew.-G 1-Penten und 4516 ppm. Phiophen. Die Untersuchungsbedingungen sind: Temperatur 22. C, WHSV 1.89 h., Druck 5 atm.

Die Frgebnisse sind in Tabelle II gezeigt.

60



Die Figenschaften des Brennstotts blieben unverändert.

DE 198 17 758 A 1

Beispiel 14

Inn Maierial, basierend auf Silicagel, modifizieri mit 1 Gew - 7. Kapter wird genaaf der in Beispiel 13 beschriebenen Vorgehensweise hergesteilt. Line Brennstofffraktion, gekennzeielinet durch eine Eindremperatur von 225. C. und 1900 von 190. C. enthaltend 1280 ppm. Schwetel, von denen 60 von Mercapt in-Natur sind, und 50. ppm Stickstoff überwiegend vom verschieden substituterten Benzoffnazoffyp, wird auf dieses Materi if (6.5 g) bei Raumtemperatur und einer WHSV von 2 h. gespeist. Die behandelte Fraktion hatte einen Genalt von 950 ppm Schwetel und einen Gehalt an Stickstoff von weniger als 2 ppm, dementsprechend beträgt der Prozentsatz an entternten Verunreinigungsstoffen 25,9% für Schwetel, wohingegen er für den Stickstoff höher als 98% ist. Der Mercaptan-Schwetel wurde nahezu vollständig entternt (> 95%).

Beispiel 15

Das Material von Beispiel 14 wird in Kontakt mit einer Losung gebracht, die 1-Penten, 40,1 Gew -7, in-Hexan, 59,25 Gew -7, und 6525 ppm Acetonitril enthalt. Die Untersuchung wird bei Raumtemperatur gemäß der "chargenweisen" Vorgehensweise mit 0.35 g Feststoft und 9,2 g Losung ausgeführt. Das Adsorptionsvermögen des Materials betragt 10,6%, wohnngegen der Prozentsatz un entferntem Acetonitril 61,8 betragt

Beispiel 16

Das Material von Beispiel 14 wird in Kontakt mit einer Losung gebracht, die I-Penten, 40.1 Gew. 7. n-Hexan, 59,25 Gew. 7. und 6502 ppm tert.-Butanol enthält. Die Untersuehung wird bei Raumtemperatur gemäß der "chargenweisen" Vorgehensweise mit 0.35 g Feststoft und 9,5 g Losung ausgeführt. Das Adsorptionsvermogen des Materials betragt 12,20, wohingegen der Prozentsatz an entferntem tert-Butanol 69,2 beträgt.

Beispiel 17

Ein gemischtes C₄-Beschickungsmaterial aus Paraffinen und Olefinen, enthaltend 140 ppm Aceton, 10 ppm Acetonitril und ungefähr 500 ppm Wasser (Sattigungswasser), wird auf das Material von Beispiel 14 (0,5 g) gespeist. Die Untersuchung wurde gemäß der Vorgehensweise "im Fluß" bei Raumtemperatur bei einem Druck von 4 atm und einer WHSV von 20 h. ausgeführt. Bei einer kontinuierlichen Analyse des austretenden Stroms wird das Auftreten von Spuren von Aceton nach ungefähr 7 h beobachtet.

Beispiel 18

Ein flüssiges Beschickungsmaterial aus Cs-Kohlenwasserstoffen, enthaltend Sauerstoff enthaltende Produkte, wie Aldehyde und Cs-Ketone. Aldehyde und Cs-Ketone und Alkohole, hauptsächlich n-Propanol, in einer Gesamtkonzentration von 0,71 Gew.-G, wird der vorstehend beschriebenen chargenweisen Untersuchung unterworfen, die mit 9,05 g Beschickungsmaterial und 1,03 g Silicagel ausgeführt wird. Die Temperatur beträgt ungefähr 20 C; die Zusammensetzung der flussigen Phase wird durch Gaschromatographie nach 30 min nach Beginn der Untersuchung analysiert.

Das Material wird nachfolgend einer Behandlung zur Eintfernung des adsorbierten Produkts unterworfen, um das Adsorptionsvermögen Q wiederherzustellen, das aus der antanglichen Zusammensetzung des Beschickungsmaterials und aus der Zusammensetzung der Kohlenwasserstottphase, bestimmt durch gaschromatographische Analyse, erhalten werden kann.

Die Flüssigkeit wird entfernt und das Material mit trockenem Stickstoff bei 20 C gespült, um die flüssige Phase aus außerlichen Poren ("extrapores") zu entfernen. Der Feststoff wird dann für eine Zeitdauer von ungefähr 10 min in Kontakt nut Wasser in einem Verhaltnis von ungefähr 4 g pro g Feststoff gebracht; dieser Schritt wird zweimal wiederholt. Wenn das letzte Waschwasser entfernt worden ist, wird die Temperatur stufenweise mit trockenem Stickstoff (40 sce/min) von 20 C auf 180 C (v = 57 cm²/h) erhöht.

Tabelle III gibt die Adsorptionsvermogensvariation ("Adsorbing Capacity Variation"; χ) in Bezug auf die verwendeten Regenerierungsbehandlungen an.

Die Adsorptionsvermögensvariation (χ) wird durch die folgende Formel definiert:

$\chi = (Q, Q_1)/Q_1 + 100$,

in der Q. = Menge der im n-ten Zyklus adsorbierten Verunreinigungen. Q_1 = Menge der in dem ersten Zyklus adsorbierten Verunreinigungen.

Beispiel 19 Vergleichsbeispiel

Das gleiche flüssige Kohlenwasserstoff-Beschickungsmaterial wie in Beispiel 1 wird durch Silicagef, wie in Beispiel 1 beschrieben, adsorbiert.

60

Wenn die flüssige Phase entfernt worden ist, wird das Material mit trockenem Stickstoff bei 20-C gespult, um die flüssige Phase aus den oberflachlichen Poren zu entfernen; es wird dann mit Stickstoff behandelt (40 sec/min), mit Wasser bei 20-C und bei einer konstanten Erhöhung der Temperatur auf 190-C innerhalb von drei Stunden (v = 57 cm /h) gesattigt. Die Probe wird bei dieser Temperatur 6 h gehalten. Sie wird dann auf 20-C in einem Strom von trockenem Stickstoff (wassertrei) abgekühlt. Die vorstehend beschriebene Adsorptionsuntersuchung wird dann wiederhoft.

fabelle III gibt die Adsorptionsvermogensvariation (χ) in Bezug aut die verwendeten Regenerierungsbehandlungen

DE 198 17 758 A 1



3()

:5

40

45

S()

5

60



Barkma, 2

s — Tim Midemal, Hawerend all Stite igel, das init TCew - F Kapter it confiziem ist, wird gen a Filen, ichgenden Verbatten Hergestellt

Ore zur Eizierung der gewunseinen Beradung in haktiver Phase erbitdernene Menge eines geeigneten Kuptersalzes, zurzugsweise Nitrus, wird in einem Volathen un Wasser getost, das ausreiteht, unt ungefahr 5. 19g. trager unter beginnender Beneizung zu hapragnieren; die Impragnierung wird bewirkt und das Wasser wird entternt daren santtes Erwartnen des Eeststoffs unter Bewegung.

Das getrocknete Maieriai wird bei einer Temperatur über der Zersetzungstemperatur des Gegenions. 200 C. für eine Zeitdauer von 2.,4 h.warniebehandelt.

Fine Brennstotttraktion, gekennzeichnet durch eine Eindtemperatur von 225 C und 190 von 190 C, entnatiend 1280 ppn. Schwetel, wovon not von Mercaptan-Natur sind, und 50 ppn. Stickstoff überwiegend von verschieden substituerter Benzottnazor-Natur, wird it dieses Material (n.5.g) bei Raumtemperatur und einer WHSV von 2 n. gespeist. Die behandelte Fraktion hat einen Schwetelgehalt von 950 ppn. und einen Stickstottgehalt von weniger als 2 ppn.; der Prozentsatz an entternten Verunreimigungsstotten ist demenisprechend 25.9% tur den Schweter und niehr als 98% für den Stickstott. Der Mercaptan-Schwetel wird nanezu vollständig entfernt (> 95%). Die Figenschaften des Brennstotts bleiben unverandert.

Das Material wird nachtofgend einer Behandlung zur Einternung des adsorbierten Produkts unterworten, um das Adsorptionsvermogen Q wiederherzustellen. Die Hussigkeit wird entternt und das Material mit trockenen. Stickstoff bei 20 C gespult, um die flussige Phase aus außerlichen Poren zu entfernen. Der Leststoff wird dann in Kontakt mit n-Heptun in einem: Verhaltmis von ungefähr 4 g pro g Leststoff für eine Zeitdauer von ungefähr 10 min gebracht; diese Behandlung wird zweintal wiederholt.

Wenn das letzte für das Waschen verwendete n-Heptan entfernt worden ist, wird die Temperatur schrittweise mit trokkenem Suckstoff (40 see/min) von 20 C auf 180 C (x = 57 cm//h) erhoht.

Wenn das Material erneut auf Raumtemperatur gebracht worden ist, wird es mit dem gleichen Beschickungsmaterial unter den gleichen Bedingungen behandelt; in diesem Falle hatte das Adsorptionsvermogen eine insgesamte Veranderung (S+N) von +2.5% erfahren.

f.

DE 198 17 758 A 1

100

4)

30

35

40

15

SO

(4)

H_/300° 12. 1518 0,191 15,2 Pt 0,168 1,03 1452 Pt H2/3000 0,243 1406 20,3 10 Sn 0,268 1,12 1498 23,3 Sn က 1,05 0,226 1459 19,5 æ 3 0,282 1,01 1557 3 1,02 1515 0,29 9 1,05 0,244 1,02 21,2 S E S 0,290 1527 23,4 ಈ 1,02 0,176 1,02 1155 m H₂/300° 0,254 1,02 1448 Zn 2 22 0,231 1400 1,01 19,9 Thiophen, Thiophen handlung Adsorber vermögen Bsp. Nr. entfernt Gew. - & aktive Phase, Adsorp. aktive Vorbe-Phase (mdd) (a)

TABELLE II

 $x_{i,j}$

Zeit	Zuspeisung	Thiophen, austretend	adsorbiertes Thiophen
(min)	(cm³)	(mdd)	o/c
15	3,6	17	4 66
4.5	10,8	474	0,68
75	18,2	1322	69,4
105	25,5	1460	51,9

Zyklus	Adsorptionsvermögensvariation (x)		
	Beispiel 18	Vergleichsbeispiel 19	,
1	0	Ö	
2	0,3	-5,2	
3	4,7	-19,4	10
4	-1,9*	- 29,5	
5	2,2		15
6	-0,5		
7	1,3		
8	1,2		20
9	-1,7 ^{\$}		
10	3,1		

Regeneration ausgeführt auf unterschiedliche Weise: die Temperaturerhöhung, die mit derselben Rate erzielt wurde, endete bei 160°C, bei welcher Temperatur das Material 3 h gehalten wurde.

Unterschiedliches Waschlösemittel: Aceton. §

Patentanspruche

1. Verfähren zum Emfernen verunreinigender Verbindungen, die ein oder mehrere Heteroatomtet von Schwefel, Stickstoff und/oder Sauerstoff enthalten, aus Kohlenwasserstoffströmen, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt: einen Adsorptionsschritt, in dem die Verunreinigungsstoffe mittels eines Adsorbers, im wesentlichen bestehend aus Silicagel, gegebenenfalls modifiziert mit einem oder mehreren-Metallten), ausgewahlt aus den Elementen der Gruppen IVb, Vb, VIb, VIII, Ib, IIb oder aus Zinn, Blei oder Bismut, adsorbiert werden, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen () und 150 C und bei einem Druck zwischen 1 und 20 atm.

einen Waschschritt, gegebenenfalls nur in dem Falle, wenn das Silicagel modifiziert ist, mit polaren Lösemitteln oder Kohlenwasserstoffen,

und einen Regenerierungsschritt zum Entfernen der adsorbierten Substanzen mittels einer Wärmebehandlung in einem Inertgasstrom, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 100 und 200°C

- 2. Verfahren nach Anspruch I, wobei das Silicagel eine Oberfläche von mehr als 300 m /g aufweist.
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Silicagel eine Oberfläche von mehr als 400 m/g aufweist.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1. wobei das Silicagel ein Porenvolumen zwischen 0,38 und 1,75 ml/g aufweist.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Inertgas in dem Regenerierungsschritt aus Stickstoff, Helium, Rauchgas, Luft und Danipf ausgewählt ist.
- 6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindungen in der Gasphase adsorbiert werden.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindungen in flüssiger Phase adsorbiert werden.
- 8. Verfahren nach Anspruch I. wobei die Metalle aus Zink, Eisen, Molybdan, Vanadium, Wolfram, Zinn, Platin, Kupfer und Chrom ausgewählt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1. wobei das polare Lösemittel aus Wasser, Aceton, Methanol, Ethylacetat oder deren Mischung ausgewählt wird.
- 10. Verfahren nach Ansprüch 1. wobei die in dem Waschschritt verwendeten Kohlenwasserstoffe aus Paraffinen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatornen oder aromatischen Verbindungen ausgewahlt werden

65

30

35

40

45

50

- Leerseite -